

Environmentally friendly additive for building material mix

Patent number: DE19543304
Publication date: 1997-05-22
Inventor: ALBRECHT GERHARD DR (DE); WEICHMANN JOSEF DR (DE); HUBER CHRISTIAN (DE); KERN ALFRED DR (DE)
Applicant: SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF (DE)
Classification:
- international: C04B24/38; C04B24/26; C04B24/30; C04B103/46
- european: C04B24/38B; C04B28/02
Application number: DE19951043304 19951121
Priority number(s): DE19951043304 19951121

Report a data error here

Abstract of DE19543304

An additive for building material mixes containing water consists of: (a) 1-80 wt.% water-soluble cellulose derivative (I) containing sulphonic acid, carboxylic acid or sulphate groups; and (b) 20-99 wt.% of a vinyl (co)polymer (II) and/or a condensation product (III) based on materials forming aminoplastics or aryl compounds and formaldehyde (HCHO), which contains sulphonic and/or carboxylic acid groups.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 43 304 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:
C 04 B 24/38
C 04 B 24/26
C 04 B 24/30
// C 04 B 103:46

②1 Aktenzeichen: 195 43 304.1
②2 Anmeldetag: 21. 11. 95
④3 Offenlegungstag: 22. 5. 97

DE 195 43 304 A 1

⑦1 Anmelder:
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

⑦2 Erfinder:
Albrecht, Gerhard, Dr., 83308 Trostberg, DE;
Weichmann, Josef, Dr., 84568 Pleiskirchen, DE;
Huber, Christian, 84518 Garching, DE; Kern, Alfred,
Dr., 84558 Kirohweidach, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 44 07 499 A1
DE 42 03 530 A1
DE 42 03 529 A1
DE 40 16 979 A1
DE 39 20 025 A1
DE 39 13 518 A1
DE 29 00 110 A1
GB 21 38 014 A
US 53 72 642
US 48 46 889

US 27 95 508
EP 06 50 941 A1
EP 05 73 852 A1

JP Patents Abstracts of Japan: 4-240144
A., C-1015, 1993, Vol. 17, No. 11;
4-149047 A., C- 983, 1992, Vol. 16, No. 431;
4-144949 A., C- 981, 1992, Vol. 16, No. 419;
3-275545 A., C- 917, 1992, Vol. 16, No. 93;

⑤4 Zusatzmittel für wasserhaltige Baustoffmischungen

⑤7 Es werden Zusatzmittel für wasserhaltige Baustoffmischungen beschrieben, bestehend aus
a) 1 bis 80 Gew.-% eines wasserlöslichen Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Sulfatgruppen-enthaltenden Cellulose-Derivats,
b) 20 bis 99 Gew.-% eines Sulfonsäure- und/oder Carbonsäure-haltigen Vinyl-(co)-polymerisats und/oder eines Kondensationsproduktes auf Basis von Aminoplastbildnern oder Arylverbindungen und Formaldehyd.
Aufgrund ihres guten Wasserrückhaltevermögens und der ausgezeichneten Rheologie-modifizierenden Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zusatzmittel hervorragend für wasserhaltige Baustoffmischungen auf der Basis von Zement, Kalk, Gips, Anhydrit und anderen hydraulischen abbindenden Bindemitteln.

DE 195 43 304 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrkomponentiges Zusatzmittel für wasserhaltige Baustoffmischungen auf Basis von Zement, Kalk, Gips, Anhydrit etc.

Es ist bekannt, daß wasserlösliche nichtionische Derivate von natürlichen Polysacchariden in Zement-, Gips-, Kalk- und Anhydrit-haltigen wasserhaltigen Baustoffmischungen eingesetzt werden, um die Verluste des für die Hydratation und die Verarbeitbarkeit des Baustoffs erforderlichen Wassers in den Untergrund zu verzögern bzw. zu verhindern. Die Möglichkeit, den Wasserhaushalt in Putzsystemen, Klebemörteln, Spachtelmassen, Fugenfüllern usw. durch derartige Zusätze zu kontrollieren, hat weitreichende praktische Konsequenzen, weil hierdurch sowohl die Eigenschaften des Baustoffs im Verarbeitungszustand (Klebrigkeit, Plastizität, offene Zeit, Segregation, Glättvermögen) als auch im erhärteten Zustand (Haftung, Porosität, Rißbildung) maßgeblich beeinflußt werden.

Die gemäß Ullmann Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 9, Verlag Chemie Weinheim 1975, S. 208 ff gebräuchlichsten Wasserrückhaltemittel sind nichtionische Cellulose-Derivate wie Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) und Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC). Die Wasserrückhaltenden Eigenschaften dieser Derivate sind u. a. abhängig vom Grad der Substitution (DS) und vom Substituentenverhältnis, insbesondere aber vom Molekulargewicht des eingesetzten Celluloseethers. Diese Celluloseether weisen zwar ein ausgezeichnetes Wasserrückhaltevermögen auf, besitzen jedoch demgegenüber zwei gravierende Nachteile:

Zum einen geht das Wasserrückhaltevermögen bei Temperaturen oberhalb von 30°C bedingt durch den niedrigen thermischen Flockungspunkt derartiger nichtionischer Cellulose-Derivate drastisch zurück, wodurch die Anwendbarkeit der Produkte in warmen Ländern sehr stark eingeschränkt ist. Andererseits verwendet man zur Herstellung dieser Celluloseether in der Regel Methylhalogenide und/oder Alkylendioxyde, die mit großer Wahrscheinlichkeit cancerogene und mutagene Eigenschaften aufweisen. Darüberhinaus fallen bei deren Herstellung beträchtliche Mengen an Reststoffen, wie z. B. Alkalihalogenide, an, deren Entsorgung relativ aufwendig ist.

In der US-Patentschrift 5,372,642 werden carboxymethylierte Methyl-hydroxyalkylcellulose-Derivate beschrieben, die in kalk- und zementhaltigen Mischungen keinen Abfall der Wasserretention ergeben, wenn die Anwendungstemperatur von 20 auf 40°C erhöht wird. Der Substitutionsgrad an Methylgruppen liegt jedoch relativ hoch (1,0 bis 2,0) und die Verträglichkeit mit mehrwertigen Kationen, insbesondere Ca^{2+} - und Al^{3+} -Ionen ist relativ schlecht.

Aus der EP-A 554 749 sind Sulfoalkyl-hydroxyalkylmodifizierte Cellulose-Derivate mit einer sehr guten Säure- und Alkalibeständigkeit sowie einer im Vergleich zu Carboxymethylcellulose-Derivaten ausgezeichneten Verträglichkeit mit mehrwertigen Kationen bekannt. Diese Verbindungen werden als Additive in zement- und gipshaltigen Bindemittelsuspensionen eingesetzt, wobei sie eine im Vergleich zu handelsüblichen Methylhydroxyethylcellulosen entsprechender Viskosität leicht erhöhte Wasserrückhaltung zeigen.

Schließlich wird in der EP-A 530 768 eine aus bis zu fünf Komponenten bestehende Zusatzmittelkombination auf Basis eines wasserlöslichen nichtionischen Celluloseethers offenbart, welche die Verarbeitbarkeit von Spachtelmassen und Fliesenklebern verbessert. Nachteilig ist u. a. die Verwendung von Polyacrylamid, einer unter alkalischen Bedingungen Ammoniak freisetzenden Verbindung, was die Anwendung in Innenbereichen aufgrund der möglichen Geruchsbelästigung erschwert bzw. verhindert.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Zusatzmittel für wasserhaltige Baustoffmischungen zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen ein ausgezeichnetes Wasserrückhaltevermögen aufweist, darüber hinaus relativ einfach und umweltverträglich herstellbar ist und außerdem eine gute Verarbeitbarkeit der entsprechenden Baustoffmischung gewährleistet.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Zusatzmittel aus

- a) 1 bis 80 Gew.-% eines wasserlöslichen Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Sulfatgruppen-enthaltenden Cellulose-Derivats sowie
- b) 20 bis 99 Gew.-% eines Sulfonsäure- und/oder Carbonsäure-haltigen Vinyl-(co)-polymerisats und/oder eines Kondensationsproduktes auf Basis von Aminoplastbildnern oder Arylverbindungen und Formaldehyd besteht.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß dieses Zusatzmittel auch bei relativ geringen Einsatzmengen ein hochwirksames und gut verträgliches Wasserretentionsmittel ist und in Abhängigkeit von den prozentualen Anteilen der Komponenten a) und b) ein in weiten Grenzen regulierbares Verarbeitungsverhalten gewährleistet.

Das Zusatzmittel entsprechend der vorliegenden Erfindung besteht also aus mindestens zwei Komponenten. Die erste Komponente a) umfaßt ein wasserlösliches Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Sulfatgruppen-enthaltendes Cellulose-Derivat. Als Sulfonsäuregruppen-enthaltendes Cellulose-Derivat kommt vorzugsweise eine Sulfoalkylcellulose zum Einsatz, die einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen aufweist. Beispiele für solche Sulfoalkylcellulosen sind Sulfoethyl-, Sulfoethyl- und Sulfoethylcellulose, wobei Sulfoethylcellulose bevorzugt verwendet wird, da in diesem Fall die Sulfoalkylgruppe mit der halogenidfreien kommerziell verfügbaren Vinylsulfonsäure eingeführt werden kann.

Es ist jedoch auch entsprechend dem Stand der Technik ohne weiteres möglich, halogenidhaltige Sulfoalkylveretherungsmittel, wie Propansulfon- und Chlormethansulfonsäure, zur Herstellung der entsprechenden Sulfoalkylcellulose-Derivate einzusetzen. Die Herstellung dieser Sulfoalkylcellulosen ist relativ unproblematisch und

kann entsprechend dem Stand der Technik erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion in heterogener Phase mit organischen Suspensionsmitteln, wie Isopropanol, tert. Butanol, Aceton, Methylethylketon u. a., wobei als Ausgangsmaterialien gemahlene Cellulosen, insbesondere Linters-, Nadelholzsulfit-, Nadelholzsulfat- oder Laubholzcellulose, verwendet werden. Die Herstellung dieser Sulfoalkylcellulosen gliedert sich in die Reaktionsschritte Cellulosealkalisierung mit NaOH, die vorzugsweise zwischen 10 und 80°C erfolgt, sowie die anschließende Sulfoalkylierung, die vorzugsweise zwischen 40 und 120°C unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wird. 5

Die Komponente a) kann weiterhin ein wasserlösliches, Carbonsäuregruppen-enthaltendes Cellulose-Derivat umfassen, wobei vorzugsweise Carboxyalkylcellulosen zum Einsatz kommen, deren Alkylrest aus 1 bis 4 C-Atomen besteht. Besonders bevorzugt wird hierbei Carboxymethyl-Cellulose verwendet. Die Herstellung von Carboxymethyl-Cellulose erfolgt entsprechend dem Stand der Technik vorzugsweise in heterogener Phase mit organischen Suspensionsmitteln wie i-Propanol, Aceton und Dioxan, wobei die gemahlene Ausgangscellulose in einem vorzugsweise mit Natriumhydroxid durchgeführten Alkalisierungsschritt zunächst aktiviert und anschließend durch Umsetzung mit Monochloressigsäure unter Inertgasatmosphäre bei 40 bis 120°C carboxymethyliert wird. 10 15

Anstelle des Sulfonsäuregruppen- bzw. Carbonsäuregruppenhaltigen Cellulose-Derivats kann auch ein Sulfatgruppenhaltiges Derivat verwendet werden, wobei vorzugsweise die entsprechenden Cellulosesulfate zum Einsatz kommen. Die Herstellung dieser Cellulosesulfate ist allgemein bekannt und kann sowohl in homogener als auch heterogener Phase erfolgen. Zur Synthese von hochmolekularen Produkten eignet sich die homogene Variante besser, wobei als Lösemittel für die vorzugsweise durch Alkalibehandlung aktivierte Cellulose DMSO, DMF und N-Methylpyrrolidon verwendet wird. Als Sulfatierungsmittel kommen SO_3 , H_2SO_4 und Chlorsulfonsäure vorzugsweise zum Einsatz. Die Sulfatierungsreaktion erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 bis 100°C. 20

Die Einführung der Sulfatgruppen kann auch ohne weiteres über eine Umesterung von Celluloseestern erfolgen, wobei bevorzugt Celluloseester von organischen Säuren, wie z. B. Celluloseacetat, eingesetzt werden. Bei dieser Variante können die Vorteile einer heterogenen Reaktionsführung genutzt werden, jedoch bereitet die Herstellung hochmolekularer Produkte in diesem Fall gewisse Probleme, da ein starker hydrolytischer Abbau des Cellulose-Grundgerüsts erfolgen kann. 25

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ohne weiteres möglich, als Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Sulfatgruppen-enthaltendes Cellulose-Derivat eine teilweise veretherte oder veresterte Cellulose einzusetzen. Als teilverethertes Cellulose-Derivat werden hierbei die entsprechenden Alkyl- oder Hydroxyalkyl Derivate verwendet mit einem Alkylrest von vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen sowie einem Substitutionsgrad von 0,01 bis 2,5. Als teilverestertes Cellulose-Derivat kommen hierbei die Ester von organischen Säuren, wie z. B. Celluloseacetat, -propionat, -succinat sowie -maleinat, oder von anorganischen Säuren, wie z. B. Cellulosesulfat, -nitrat oder -phosphat in Frage. 30 35

Die erfindungsgemäß eingesetzten Cellulose-Derivate weisen üblicherweise Viskositäten von 100 bis 100 000 mPa·s (bezogen auf eine 2 Gew.-%ige wäßrige Lösung, Brookfield, 20 min⁻¹ bei 20°C) und Substitutionsgrade von 0,05 bis 2,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, auf.

Als zweite erfindungswesentliche Komponente b) enthält das Zusatzmittel entsprechend der vorliegenden Erfindung ein Sulfonsäure- und/oder Carbonsäure-haltiges Vinyl-(co)-polymerisat bzw. ein Kondensationsprodukt auf Basis von Aminoplastbildnern oder Arylverbindungen und Formaldehyd. Es handelt sich hierbei um anionische Polyelektrolyte, die auf der Oberfläche positiv geladener mineralischer Bindemittel adsorbiert werden können und über elektrostatische und/oder sterische Effekte die Dispergierung der Bindemittelteilchen verbessern bzw. überhaupt erst ermöglichen. 40

Derartige (Co-)Polymerisationsprodukte werden durch Polymerisation oder Co-Polymerisation von Sulfonsäure- oder Carbonsäure-haltigen Vinyl- oder Acrylsäuremonomeren erhalten. Als Carboxyl-haltige Monomere werden vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itakonsäure verwendet, während als Sulfonsäure-haltige Monomere im wesentlichen N-(4-Sulphophenyl)-maleinsäuremonoamid, N-Sulfoethyl-maleinsäuremonoamid, Vinylsulfonsäure, Acrylamidodimethylethansulfonsäure sowie 4-Styrolsulfonsäure eingesetzt werden. Diese Sulfonsäure- oder Carbonsäure-haltigen Vinylmonomere können ohne weiteres mit weiteren vinylischen Monomeren wie z. B. Ethylen, Propylen, Isobuten, Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, N-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Allylpolyethylenglykol, Vinylpolyethylenglykolmonomethylether, Hydroxyethylmethacrylat, N-Vinylpyrrolidon oder Acrylnitril co-polymerisiert werden. 45 50

Das mittlere Molekulargewicht dieser Polymerisationsprodukte liegt zwischen 100 und 100 000 g/Mol. Die Herstellung dieser Polymerisate erfolgt entsprechend dem Stand der Technik bevorzugt in organischen oder wäßrigen Lösungen bei Temperaturen zwischen vorzugsweise 20 und 150°C und unter Einsatz Radikal-bildender Initiatoren wie H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Dibenzoylperoxid und Azoisobuttersäurenitril. 55

Neben derartigen durch Polyaddition hergestellten Polymerisationsprodukten können auch entsprechende Sulfonsäure- und/oder Carbonsäure-haltige Kondensationsprodukte auf Basis von Aminoplastbildnern oder Arylverbindungen und Formaldehyd verwendet werden. Beispiele für solche Verbindungen sind wasserlösliche Polykondensationsprodukte von Aminoplastbildnern wie Harnstoff, Melamin, Guanidin, Benzoguanamin, Acetoguanamin usw. mit Formaldehyd, die noch Sulfonsäure und/oder Carbonsäure-Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt werden hierbei Sulfonsäure-modifizierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bzw. deren Natriumsalze mit einem Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd und Sulfonsäure-Gruppe von 1 : 2,0 bis 6,0 : 0,9 bis 1,5 eingesetzt. 60 65

Anstelle von Kondensationsprodukten auf Basis von Aminos-triazinen können auch ohne weiteres Kondensationsprodukte auf Basis von Arylverbindungen, insbesondere Naphthalin oder Phenol, und Formaldehyd verwendet werden. Besonders bevorzugt sind hierbei Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduk-

te bzw. deren Natriumsalze mit einem Molverhältnis von Naphthalinsulfonsäure zu Formaldehyd von 1 : 1,0 bis 3,0. Die Herstellung solcher Kondensationsprodukte ist hinreichend bekannt. Die mittleren Molekulargewichte dieser Kondensationsprodukte liegen vorzugsweise zwischen 500 und 25 000 g/Mol.

Der Anteil der Komponenten a) und b) beim erfindungsgemäßen Zusatzmittel kann in weiten Grenzen variiert werden und liegt für die Komponente a) im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Die Komponente b) liegt dementsprechend in einem Anteil von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-%, vor.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ohne weiteres möglich, das erfindungsgemäße Zusatzmittel noch mit weiteren Verbindungen zu kombinieren, welche die Eigenschaften der wasserhaltigen Baustoffmischung während seiner Verarbeitung und/oder im erhärtenden Zustand entsprechend den praktischen Erfordernissen beeinflussen. Beispiele für derartige Zusatzmittel sind Luftporenbildner, insbesondere anionische und nichtionische natürliche Abietinsäure-Derivate oder synthetische Tenside (ethoxylierte Alkylarylsulfonate, Ethersulfate, -carboxylate, -sulfonate, C₈-18-Alkyl- oder Alkenylsulfonate, Tauride oder Methyltauride, Alkylsuccinate etc.), Offenzeitverlängerer (lineare Fettalkohole), Abbindebeschleuniger (Kaliwasserglas, Natriumaluminat, Calciumformiat, Triethanolamin), Stabilisatoren (Stärke, Pektin, Johannisbrotkernmehl), Abbindeverzögerer (Natriumglukonat, Magnesiumsilicofluorid), Entschäumer (Tributylphosphat, Dibutylphthalat, Silikonöle) und Hydrophobierungsmittel (Zinkstearat) u. a.

Diese zusätzlichen Komponenten werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) des erfindungsgemäßen Zusatzmittels eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Zusatzmittel eignet sich hervorragend für wasserhaltige Baustoffmischungen auf der Basis von Zement, Kalk, Gips, Anhydrit und anderen hydraulisch abbindenden Bindemitteln. Es wird üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Baustoffmischung eingesetzt. Aufgrund seines guten Wasserrückhaltevermögens und der ausgezeichneten Rheologie-modifizierenden Eigenschaften eignet sich das erfindungsgemäße Zusatzmittel hervorragend in Klebemörteln, Putzen, Spachtelmassen und Fugenfüllern.

Außerdem kann das erfindungsgemäße Mittel ohne weiteres auch für die Herstellung von Unterwasserbeton sowie von Ölfeldzementschlämmen Verwendung finden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Herstellung der Sulfoethylcellulose

In einem doppelwandigen zylindrischen Reaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Stickstoffeinleitrohr und Rückflußkühler werden 448,4 g isopropanolfeuchter Baumwollinterszellstoff (Trockengehalt: 27,9%) in 1980,7 g Isopropanol suspendiert. Nach 30 minütigem Durchleiten von Stickstoff werden 248,1 g einer 30%igen wäßrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat zugegeben (0,75 Mol pro Mol Anhydroglucose). Es wird 20 Minuten gerührt und anschließend werden 43,2 g NaOH-Plättchen unter Rühren zugesetzt. Innerhalb von 30 Minuten wird der Reaktorinhalt auf 80°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt und durch Zugabe von 138,5 g konzentrierter Essigsäure neutralisiert. Das Produkt wird abfiltriert und dreimal mit jeweils 2 000 ml von 80%igem (vol/vol) wäßrigem Isopropanol gewaschen.

Das resultierende Cellulosederivat wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet und anschließend vermahlen. Erhalten werden 193,6 g eines leicht gelb gefärbten freifließenden Pulvers von Sulfoethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,51. Die Viskosität einer 2%igen wäßrigen Lösung des Endproduktes liegt bei 40 000 mPa·s (Brookfield, 20 min⁻¹, 20°C).

Beispiel 2

Handelsübliche Carboxymethylcellulose der Fa. Aldrich mit einem Substitutionsgrad von 0,9 und einer Lösungsviskosität von 30 000 mPa·s (Brookfield, 20 min⁻¹, 20°C).

Beispiel 3

Herstellung von Cellulosesulfat

80 g Baumwollinters (Trockengehalt: 94%) werden einer fünfstündigen Vakuumbehandlung bei 70°C unterzogen und zusammen mit 800 g Dimethylformamid in der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur vorgelegt. Nach einer zweistündigen Vorbehandlung wird der Reaktorinhalt durch Einleiten von Stickstoff inertisiert.

Nach Abkühlung der Mischung auf 12°C (Kühlthermostat) wird über einen Zeitraum von 2 h ein vorher durch Zutropfen von 80 g Schwefeltrioxid zu 200 g Dimethylformamid bereitetes Sulfatierungsmittel zugeführt, wobei die Temperatur im Reaktionsgemisch durch Kühlen immer unter 12°C gehalten wird. Es wird noch 2 Stunden nachgerührt, auf 5°C abgekühlt und mit 5°C kaltem Wasser verdünnt. Der erhaltene Celluloseester wird durch Zugabe von 20%iger Natronlauge neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wird unter Rühren in 5 000 ml Methanol getropft, wobei das Natriumsalz des Cellulosesulfats ausfällt. Es wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 1 000 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Erhalten werden 132,5 g Natriumcellulosesulfat mit einem Substitutionsgrad von 0,58 und einer Viskosität der 2 Gew.-%igen Lösung in 1 n NaOH von 8 500 mPa·s (Brookfield, 20 min⁻¹, 20°C).

Beispiel 4

Mischung aus 35 g Sulfoethylcellulose gemäß Beispiel 1 und 100 g eines handelsüblichen sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensates (Melment F 4000 der SKW Trostberg AG).

5

Beispiel 5

Gemisch aus 25 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 100 g Melment F 4000.

Beispiel 6

10

Mischung aus 45 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 100 g Melment F 4000.

Beispiel 7

15

Gemisch aus 35 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 100 g eines sulfanilsäuremodifizierten Melamin-Formaldehyd-Harzes (Sikamet FF 86 der Sika AG).

Beispiel 8

20

Gemisch aus 35 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 100 g eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harzes (Melcret 500 F der SKW Trostberg AG) mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 g/Mol und einem Naphthalinsäure : Formaldehyd-Molverhältnis von 1 : 1,22.

Beispiel 9

25

Mischung aus 35 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 100 g eines carbonsäuremodifizierten sulfanilsäurehaltigen Melaminharzes mit einem Molverhältnis von Melamin : Formaldehyd : Sulfanilsäure : Glyoxylsäure von 1 : 2,65 : 0,55 : 0,20 und einem mittleren Molekulargewicht von 8 000 g/Mol.

30

Beispiel 10

Mischung aus 35 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 50 g eines handelsüblichen sulfonierten Vinylcopolymerisates (Sikament 10 der Sika AG).

35

Beispiel 11

Gemisch aus 35 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 50 g eines Vinylether-Maleinsäure-Copolymerisates mit einem mittleren Molekulargewicht von 40 000 g/Mol und einem Vinylether : Maleinsäure-Molverhältnis von 1 : 1,05.

40

Beispiel 12

Mischung aus 35 g Sulfoethylcellulose (Bsp. 1) und 50 g eines Pfropfcopolymerisates aus Polyethylenglykol und Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 15 000 g/Mol und einem Molverhältnis von Maleinsäure zu Polyethylenglykol von 1 : 0,56.

45

Beispiel 13

Formulierung aus 35 g Natriumcellulosesulfat (Bsp. 2) und 100 g Melment F 4000.

50

Beispiel 14

Formulierung aus 35 g Natriumcellulosesulfat mit einem Substitutionsgrad von 1,30 und einer Viskosität von 10 500 mPa·s (2%ige Lösung in 1 n NaOH, Brookfield, 20 min⁻¹, 20°C) und 100 g Melment F 4000.

55

Beispiel 15

Gemisch aus 35 g Carboxymethylcellulose gemäß Beispiel 2 und 100 g Melment F 4000.

60

Beispiel 16

Mischung aus 35 g Sulfoethylcellulose gemäß Beispiel 1, 50 g Melment F 4000 und 25 g eines handelsüblichen Luftporenbildners (Resinate G der SKW Trostberg AG).

65

Vergleichsbeispiel 1

Handelsüblicher nichtionischer Methylhydroxyethylcelluloseether Culminal MHEC 40 000 p der Fa. Aqualon.

Vergleichsbeispiel 2

Entsprechend dem in der EP-A 554 749 angegebenen Verfahren wurde eine hydrophobmodifizierte Hydroxyethylsulfoethylcellulose aus Hydroxyethylcellulose hergestellt.

5

Anwendungsbeispiele

Zur anwendungstechnischen Prüfung der erfindungsgemäßen Zusatzmittel wurde ein zusatzmittelfreier fertig formulierter Werkstrockenmörtel auf Zementbasis eingesetzt. Ermittelt wurden das Ausbreitmaß nach DIN 18 555 Teil 2, das Frischraumgewicht sowie das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 18 555 Teil 7. In Tabelle 1 sind die Testergebnisse zusammengestellt.

10

Darüber hinaus erfolgte die Bestimmung des prozentualen Wasserrückhaltevermögens bei 40°C. Hierzu wurde der Trockenmörtel, das Anmachwasser sowie die verwendeten Apparaturen durch sechsstündige Vorbehandlung auf diese Temperatur aufgeheizt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse dieser Tests.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Verarbeitbarkeit und Wasserrückhaltung von erfindungsgemäßen Zusatzmitteln im Vergleich zu herkömmlichen Produkten in Werks trockenmörteln auf Zementbasis

Bei- spiele	Dosierung (%)		Frisch- raum- gewicht (g)	Aus- breit- maß (mm)	Wasser- rückhalte- vermögen (%)
	Zusatz- mittel ¹⁾	Cellulose- derivat ²⁾			
4	0.27	0.07	692.82	167	97.4
5	0.25	0.05	699.19	158	95.4
6	0.29	0.09	700.83	163	98.1
7	0.27	0.07	696.87	183	97.8
8	0.27	0.07	711.55	159	95.6
9	0.27	0.07	708.05	154	95.9
10	0.17	0.07	677.54	181	95.3
11	0.17	0.07	686.59	181	95.1
12	0.17	0.07	687.84	166	94.5
13	0.27	0.07	706.00	160	95.3
14	0.27	0.07	723.42	158	95.6
15	0.27	0.07	763.62	189	95.4
16	0.27	0.07	550.92	155	96.6
Vgl. 1	-	0.07	648.14	167	95.2
Vgl. 1	-	0.05	696.50	156	84.2
Vgl. 2	-	0.07	659.99	170	94.4
ohne	-	-	744.77	182	78.8

¹⁾ gewichtsprozentualer Anteil im Werkstrockenmörtel

²⁾ gewichtsprozentualer Anteil des im erfindungsgemäßen Zusatzmittel enthaltenen Cellulosederivats auf den Werkstrockenmörtel bezogen

Werkstrockenmörtel: 1 000 g

Wasser: 200 g

Tabelle 2

Wasserrückhaltevermögen erfindungsgemäßer Zusatzmittel im Vergleich zu herkömmlichen Produkten bei 40°C

Bei- spiel	Dosierung (Gew.-%)		20 °C		40 °C	
	Zusatz- mittel	Cellu- lose- derivat	Aus- breit- maß (mm)	Wasser- rückhal- tung (%)	Aus- breit- maß (mm)	Wasser- rückhal- tung (%)
4	0.27	0.07	167	97.4	163	97.1
7	0.27	0.07	183	97.8	176	97.8
9	0.27	0.07	154	95.9	148	96.0
11	0.17	0.07	181	95.1	180	95.3
13	0.27	0.07	160	95.3	163	95.8
15	0.27	0.07	189	95.4	180	95.0
16	0.22	0.07	155	96.6	153	96.0
Vgl. 1	-	0.07	167	95.2	175	91.5
Vgl. 2	-	0.07	170	94.4	172	90.3

Werkstrockenmörtel: 1 000 g

Wasser: 200 g

Patentansprüche

1. Zusatzmittel für wasserhaltige Baustoffmischungen bestehend aus
 - a) 1 bis 80 Gew.-% eines wasserlöslichen Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Sulfatgruppen-enthaltenden Cellulose-Derivats,
 - b) 20 bis 99 Gew.-% eines Sulfonsäure- und/oder Carbonsäure-haltigen Vinyl-(co)-polymerisats und/oder eines Kondensationsproduktes auf Basis von Aminoplastbildnern oder Arylverbindungen und Formaldehyd.
2. Zusatzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonsäuregruppen-enthaltende Cellulose-Derivat eine Sulfoalkylcellulose darstellt, deren Alkylgruppe 1 bis 4 C-Atome aufweist.
3. Zusatzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonsäuregruppen-enthaltende Cellulose-Derivat eine Carboxyalkylcellulose darstellt, deren Alkylgruppe 1 bis 4 C-Atome enthält.
4. Zusatzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfatgruppen-enthaltende Cellulose-Derivat aus Cellulosesulfat besteht.
5. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulose-Derivat teilweise verethert oder verestert ist.
6. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulose-Derivat mit Alkyl-, oder Hydroxyalkyl-Resten verethert ist, wobei die jeweiligen Alkylreste 1 bis 4 C-Atome aufweisen.
7. Zusatzmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das teilweise veresterte Cellulose-Derivat aus organischen Estern, insbesondere Celluloseacetat, besteht.
8. Zusatzmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das teilweise veresterte Cellulose-Derivat aus anorganischen Estern wie z. B. Cellulosesulfat besteht.

9. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulose-Derivat eine Viskosität von 100 bis 100 000 mPa·s nach Brookfield besitzt.
10. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulose-Derivat bezogen auf die Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Sulfatgruppe einen Substitutionsgrad von 0,05 bis 2,00, insbesondere 0,1 bis 0,5, aufweist.
11. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus einem Sulfonsäure- oder Carbonsäure-haltigen (Co-)Polymerisat auf Basis von Vinyl- oder Acrylverbindungen besteht.
12. Zusatzmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinyl- oder Acrylpolymerisat bzw. -copolymerisat ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 100 000 g/Mol aufweist.
13. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonsäure-haltige Kondensationsprodukt auf Basis von Aminoplastbildnern aus einem sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt besteht.
14. Zusatzmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt ein Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd zu Sulfonsäuregruppe von 1 : 2,0 bis 6,0 : 0,9 bis 1,5 besitzt.
15. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonsäure-haltige Kondensationsprodukt ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt bzw. dessen Natriumsalz darstellt.
16. Zusatzmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Naphthalinsulfonsäure zu Formaldehyd 1 : 1,0 bis 3,0 beträgt.
17. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt ein mittleres Molekulargewicht zwischen 500 und 25 000 g/Mol aufweist.
18. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente a) 20 bis 40 Gew.-% und der Komponente b) 60 bis 80 Gew.-% beträgt.
19. Zusatzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es noch zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Komponenten a) und b) weitere konsistenz- und/oder abbinde-regulierende Zusätze wie Luftporenbildner, Offenzeitverlängerer, Abbindebeschleuniger, Stabilisatoren, Abbindeverzögerer, Entschäumer, Hydrophobierungsmittel usw. enthält.
20. Verwendung des Zusatzmittels nach den Ansprüchen 1 bis 19 für wasserhaltige Baustoffmischungen auf Basis von Zement, Kalk, Gips, Anhydrit u. a. in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Baustoffmischung.
21. Verwendung des Zusatzmittels nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Baustoffmischung verwendet wird.